PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58146024 A

(43) Date of publication of application: 31 . 08 . 83

(51) Int. Cl G11B 5/70

(21) Application number: 57016302

(22) Date of filing: 05 . 02 . 82

(71) Applicant:

TOYO INK MFG CO LTD TDK

CORP

(72) Inventor:

KONNO RYOZO SUGAI MAKIO KUBOTA YUICHI

NISHIMATSU MASAHARU

ISOBE YUKIHIRO TANAKA KAZUYUKI SHINOURA OSAMU

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the surface smoothness, etc., by forming an underlayer made of a specified radiation-curing resin on a substrate.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a radiation-curing coating material contg. at least 2 kinds of compounds selected from 0W90wt% radiation-curing compound (A) having \$\geq 2\$ unsatd. double

bonds and $_{\approxeq}5,000$ mol.wt. 0W80wt% radiation-curing compound (B) having $_{\approxeq}1$ unsatdd. double bond and 400W< 5,000mol.wt., and 0W50wt% radiation-curing compound (C) having $_{\approxeq}1$ unsatd. double bond and <400mol.wt., and by irradiating the coated substrate, three- dimensional cross-linking is caused. The resulting film is then coated with a magnetic coating material.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭58—146024

f)Int. Cl.³
 G 11 B 5/70

94,

職別記号 102 庁内整理番号 6835-5D 砂公開 昭和58年(1983)8月31日 発明の数 1 審査請求 未請求

(全 20 頁)

匈磁気記録媒体

②特 願 昭57-16302

②出 願昭57(1982)2月5日

@発 明 者 紺野良三

東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

⑫発 明 者 菅井牧雄

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

@発 明 者 久保田悠一

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号東京電気化学工業株式会社

内

⑩発 明 者 西松正治

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社

内

⑩発 明 者 磯部幸広

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 十

内

⑪出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋二丁目3番13

号

最終頁に続く

明 細 書

- 1. 発明の名称 磁気記録媒体
- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 支持体に非磁性下逾り層を施した後、磁性 層を形成してなる磁気配象媒体において、該 下塗り磨が、
 - (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、
 - (B) 放射額により硬化性をもつ不飽和二重結合を1 個以上有する分子量 4 0 0 以上で、かつ 5 0 0 0 未満、好ましくは600~3000の化合物、
 - (C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物。

上記(A)、 (B)、 (C)から過ばれる少なくとも2種以上を含有する放射級酸化性塗料を用い、放射級服射により形成されてなることを特徴と

する磁気配母媒体。

- 2. 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、(C)から逃ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~90重費が、(B)が0~80重量が、(C)が0~50重量がの配合比率である特許請求の範囲第1項配載の磁気配録数体。
- 3. 放射解硬化性 銀料が(A) および(B) を含有し、(A) が 2 0 ~ 9 5 重量 多、(B) が 5 ~ 8 0 重量 多の配合比率である特許請求の範囲 終 1 項配収の磁気配録媒体。
- 4. 放射線が電子線である特許請求の範囲部 1 項ないし第 3 項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 5. 放射級硬化性塗料がさらに 1 ~ 1 0 重量がの光重合増展剤を含有し、紫外線照射により下進り層が形成されてなる特許請求の範囲部1 項ないし第 3 項いずれか記載の磁気記録媒体
- 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐磨耗性および表面平滑性に優れ、かつ良好な電気的性質を有する磁気記録数体の

工事的な製造方法に供するものである。

パインダーとしては種々のものが用いられるが、耐摩耗性、耐熱性、耐熱性、耐溶剤性等の物性のため、硬化型のパインダー例えば熱硬化型樹脂が より好ましいとされている。

との磁気記録テープ等の磁気記録媒体にとっ

一方、接着力を高めるととに対して効果の高 い方法として、ポリエステルフィルム上に樹脂 格赦を塗布し、さらにその上に磁性銃膜を散け るいわゆる下塗り処理(アンダーコート処理) が考えられている。しかし、このな合には、磁 . 性盾の強布時に、既にフィルム上に形成されて いるアンダーコート層が、磁性塑料が用いられ ている有機能剤により影渦を受け、それが途り ムラとなって健康表面に見われるため、啓展が 低下してしまうような不異合があった。また、 これをなくすため、アンダーコート樹脂として 熱硬化型樹脂を用いると、硬化の髌の無処理に よってアンダーコート樹脂、あるいは硬化剤の 未反応物が熱軟化を起し、絶知り(重ね合さる) のとき、アンダーコート樹がペースフィルムに くっついてしまうため契用化はなかなか難しか った。しかも、熱硬化の物合には、ラッカーの ポットライフの問題や、熱硬化に時間がかかる ため、逆続的に上層に磁性層を形成することが できないという欠点がおった。

ては、基材であるポリエステルフィルム等とそ の上に盤布される磁性塗膜との接着は非常に重 多な特性の1つである。この接着力が弱いを合 には、磁気配録テーブに何らかの力がかかった 時、例えばテーブに解削的に強い応力が作用す ると、磁性強快がはがれることも起り得る。そ の結果、はがれた部分は記録ができなくなった り、またさらに記録されている情報が欠落して しまりことにもなる。このホリエステルフィル ム等との接着力を高めるため、従来からポリエ ステルフィルム等の化学処理、租面化、また一 般的にはコロナ放ໃ等様々の処理が考案されて きた。しかしながら、磁気記録テープに使用さ れるポリエステルフィルム等は結晶性高分子で あり、かつ価性が小さいのでポリエステルフィ ルム毎への接着は難しいが現状である。さらに 塗布される磁性塗料は塗料中の顔料機度が高く、 ポリエステルフィルム等の表面をよくあらすこ どができないことが、より接着力を低下させる 灰切となっている。

との株な欠点をなくすため、本発明者らは各 アンダーコート角を設けるにあたり、アンダー コート樹脂に放射級硬化性樹脂を用い、アンタ ーコート層を塗布後、必要に応じて適当な乾燥 処理を施した後、放射線照射を行い、放射態に よる三次元楽器を生せしめた砂、その上に磁性 屋を敷布することにより、非常に好適な結果を 得るととができたものである。との方法によれ は、アンダーコート層は、磁性層が設けられる 時点においては既に架橋がなされているので、 有根船剤による彫刻を受けるとともなく、さら には、そのまま直ちに磁性塗料を塗布できるの て、工程の選続化、衝略化がはかれることにな る。又放射部照射後、巻取られても、既にアン ターコート層は硬化が進んでいるので、粘剤を 起すととなく保存できる利点がある。とのかに アンダーコート歯脂として、放射部硬化性樹脂を 使用すれば、従来アンダーコート処理が抱えて いた不都合は全てなくすことができる。

本発明で用いる放射線硬化性樹脂とは、放射線

持開昭58-146024(3)

照射によりラジカルを発生し、架橋、あるいは 重合することにより硬化するような、分子鎖中 に不飽和2重結合を1個以上含む樹脂をいう。 アンダーコート用に用いられる放射級硬化性樹脂 は、ポリエステルフィルムに対して接着性の良 いことが条件であるが、これは触可塑性樹脂を 放射級硬化性樹脂することにより調製できる。

本発明者らは、磁気記録媒体のブライマー処理の上記問題の解決を計るべく鋭意研究の結果、放射観硬化性価値によるブライマー処理を計ることにより、短時値に抵めて良好な耐溶剤性、接条性を有するプライマーを形成し、表面平滑性、電気特性の優れた磁気記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、この発明は支持体に非磁性下離り層を 施した後、磁性癌を形成してなる磁気配鉄媒体 において、胶下盤り磨が、

(A) 放射網により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、

以下本発明の方法を詳細に述べると、先才本発明を実施する飲に用いる放射離硬化性強料を 構成する化合物は分子の末端ないしは倒鎖に (メタ)アクリロイル基等の放射級により硬化 性をもつ不飽和二重結合を1個以上を有する化 合物であり、速常は分子量、官能表数の異なる ものを2種上配合して用いられる。その適切な 例を以下に示す。

(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重綜合を1個以上有する分子量400以上で、かつ500未満、好ましくは600~3000 の化合物、

C) 放射級により硬化性をもつ不飽和二菌和合 を1個以上有する分子量400未満の化台物、 上記A、B、Cから選ばれる少なくとも2種以 上を含有する放射線硬化性燃料を用い、放射線 照射により形成されてなる磁気記録数体である。 さらに、放射転硬化性散料がA)、(D)から迷 ぱれる少なくとも2徴以上を含有し、かつ(A)が 0~90重量が、(B)が0~80重量が、(C)が0 ~50重量多の配合比率である磁気配録媒体で ある。また、放射線硬化性魚料が(A) および(B)を 含有 Li、A)が20~95重量を、B)が5~80 重量がの配合比率である。放射和無別を電子制 を用いて行なり伝気記録媒体である。さらに、 放射製硬化性数料がさらに1~10重量多の光 重合増感剤を含有し、紫外熱胆胆により下塗り 層が形成されてなる磁気記録数体である。

ル系二重紀合を 2 個有する依旧、フレポリマー、オリゴマーもしくはテロマーを挙げることができる。

ととで使用される水路塞を1個以上含有す る化合物としては、アデカポリエーテルドー 700、アデカボリエーテルP-1000、 アデカボリエーテルG-1500(以上旭缸 化社製)、ポリメグ1000、ポリメグ650 (以上クォーカー・コーツ社製)等の多官能 性ポリエーテル類:ニトロセルローズ、アセ チルセルローズ、エチルセルローズの様な皺 維累誘導体; ピニライトVAGH(米国ユニ オンカーバイド社製)の確な水酸率を有する 一部ケン化された塩化ビニルー酢酸ビニル共 置合体;ホリビニルアルコール;ホリビニル ホルマール;ホリビニルブチラール;ホリカ プロラクトンPCP-0200、ポリカブロ ラクトンPCP-0240、 ポリカブロラト ンPCP-0300(以上チッソ社数)等の 多官能性ポリエステル熱:フタル酸、イソフ

特開昭58-146024(4)

また、ととで使用されるボリイソンアネート化合物としては、2、4ートルエンジイソ シアネート、2、6ートダエンジイソシアネート、1、4ーキンレンジイソシアネート、 mーフェニレンジイソシアネート、9ーフェ ニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ

子無硬化性不飽和二重和合を有する単葉は、 分子以上との反応物、例えばグリンで得かれて、例えばさせてアクリルを含まする熱可塑性倒脂にエポルシを含有する熱可塑性倒脂とエポルををできまる。 を反応できせ、カルボキシルにエポルルをでは、カルボキシルにエクリンポートを含まれて、ブレイが配合では、カー・など、サービがののののでは、カー・などは、カー・などのでは、カー・などのである。

ととで分子中にエポキン基を1個以上含む 化合物としては、グリンジルアクリレート、 グリンジルメタクリレートの如きエポキン基 を含むアクリルエステルあるいはメタクリル エステルのホモボリマーあるいに他の重合性 モノマーとの共産合体:エピコート828、 エピコート1001、エピコート1007、 エヒコート1009(以上シェル化学社製) イソシアネート、インホロンジインシアネートやデスモジュール L、デスモジュール I L (西ドイツ - パイエル社製) 等がある。

イン化性アクリーとではメタクになるがある。 と反応を有するかがとして、 ないで、 ないでで、 ないで、 、 ないで、 、 ないで、 、

「 分子中にエポキシ素を1個以上含む化合物 1分子と、エポキシ基と反応する基および 飢

等その信頼々のタイプのエポキン樹脂等かある。

エホキンをと反応するあおよび放射を使化である。 性不のでは、メタクリルを含め、メチルののでは、メタクリルを含め、メチルののでは、メテルでは、メテルでは、メテルでは、カートをのは、カートをのは、カートをのは、カートをでは、カートをでは、カートをでは、カートをできる。 また、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。 ないまたが、カートをできる。

■ 分子中にカルボキシル基を1 個以上含む化合物 I 分子とカルボキシル基と反応するるようながな対象硬化性不飽和二重結合を有する単量体 I 分子以上との反応物、例えばメタクリル酸を落放重合させて得たカルボキシルを含有する熱可塑性物脂にクリンシルメタクドキシル基とエボキシ基の削張反応により分子中シル基とエボキシ基の削張反応により分子中

特開昭58-146024(5)

にアクリル系二重結合を導入させた樹脂、プレボリマー、オリゴマーを挙げることができる。

分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物としては、分子鉄中または分子末端にカルボキシル基を含むボリエステル類;アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等のラジカル菌合性を持ち、かつカルボキシル基を有する単単体のホモホリマーあるいは他の賞合性モノマーとの共重合体等である。

カルボキシル塞と反応する悪および放射線 硬化性不額和二重結合を有する単量体として はグリンジルアクリレート、グリンジルメタ クリレート等がある。

W 分子額中に放射線硬化性不飽和二重組合を 含布するポリエステル化合物、 何えば第1項 に記載の多塩基酸と多価アルコールのエステ ル総合から成る飽和ポリエステル樹脂で多塩 基敵の一部をマレイン酸とした放射線硬化性 不飽和二重配台を含有する不飽和ポリエステル依脂、プレポリマー、オリコマーを挙げる ととができる。

飽和ポリエステル樹脂の多塩基酸および多価アルコール配分は第1項に記載した各化合物を挙げることができ、放射酸硬化性不飽和二重結合としてはマレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

放射影響化性不飽和ホリエステル樹脂の設 法は多塩素取成分1種以上と多価アルコをか を発生してマレイン酸、フマル配等ので を業界圏気下脱水あるいは脱アルコールの反応 の後、240~280でまで昇盛し、0.5~ 1mmHgの減圧下離合反応によりポリエステル 機関等の含有量は、製造時の発売、放射を 化性等から配成分中1~40モルまで好まし くは10~30モルまである。

V 放射線硬化性不飽和二重総合を有する低分

子量の化合物を目的に応じ使用が可能である。 では、クラート、エチレンクリント、エチレンクリント、エチレンクリント、エチレンクリント、エチレンクリント、エチレングリント、カーへコンテクリント、1、6ーへ、キャナンクリント、1、6ーへ、キャナンクリント、カート、トリングがある。 リスタクリント、トリングがアクリンクリント、カート、トリングがある。 リスタクリント、キャナールがある。 リスタクリント、キャナールがある。 リスタクリント、キャナールがある。 ロート、トート、トート、第000年後の 本発明に対ける
が対る
が対る
が対る
が対る
が対る
が対る
が対してに対象で、1000年後の 本発明に対してに対象がある。

「強から事 V 現に記載した化合物を使用して得られるが、アクリル系二重結合を含む分子量 4 0 0 以上の化合物を単独に用いる場合には、分子量が大きくなるにつれ官能基密度から電子 艇変化性が低下する傾向となり、徒って高額量 か必要となり、硬化性が低下すると耐熱性も劣る傾向にある。また、接際性については硬化性

が高くなると低下するも合がある。

一方、400未満の分子食の電子影響化性独脂の場合には、電子影響化性が良好で耐溶剤性耐熱性等が良好となるが、接着性に問題がある。このようにアクリル系二重結合を含む分子量400以上あるいは400未満の化合物を単独で使用する場合、磁気記録数件に要求される多敏に残る特性をパランス良く満足し得るアンダーコート用強料を得ることが疑しい。

これに対し、本発明では分子量の異なる化合物の2種以上を配合して成り、良好な密務性をよび硬化性が得られるものである。

本務明では必要に応じ、非反応性器剤が使用される語剤としては特に制限はないが、パイングーの経解性および相称性等を考慮して過度剤状される。例えばアセトン、メテルエルケトン、メテルインブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エテル、酢酸エチル、酢酸プナル等のエステル類、メタノール、エタノール、インブロパノール、ブタノール等のアルコール

特開記58-146024(6)

類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン の 芳香族炭化水素類、イソプロビルエーテル、エ チルエーテル、ジオキサン等のエーテル款、テ トラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類・ 等を単一裕削またはこれらの混合裕削として用 いられる。

本発明に係わる磁性胎としては、熱可塑性物 脂、熱硬化性物脂をベヒクルとするものは分論、 プライマー脂に用いられているような放射影硬 化性稠脂を使用し、放射影照射により形成する ものであってもよく、プライマーおよび磁性層 への放射態照射を一所に行なうことも出来る。

本発明に係わるブライマー層および配録数体 が歯布される悪体としては、現在磁気配録数体 用基材として広く活用されているポリエチをサンフタレート系フィルム、更に耐熱性をサッ される用途としてばポリインドフィルム、オリフィドフィルムをかだ用される。時にポリエス テル系フィルムにおいては薄もペースでは1軸 妖仰、2軸趾伸処理をほどこして利用するケース

ンソインエチルエーテル、αーメチルペンソイン αークロルデオキシペンソイン 等のペンソイン 等のペンソフェル パン、アセトフェノンビス ツアルキルアミノペンソフェノン 等のケトン 敷、アントラキノン、フェナントラ キノン 等のキノン 類、ペンジルジスルフィド、テトラメテルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類、 等を 挙げることができる。光重合物 豚刺ね、 樹脂 鼠 形分に対し、0.1~10 季の 範囲が望ましい。

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。なお、例中「部」、「ま」とあるのは重量部、重量多を示す。

実施例に先立ち、砌脂合成例を示す。

祖脂合成约(4)

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコールが93/2/5 重量がの組成で分子量 18000の共重合体100 部をトルエン238 部シクロヘキサノン95 部を加熱治解炎、80 でに昇湿し、下記TレIアダクトを1.5 部加え、さらにオクチル酸スズ0.002 記、ハイドロキノン

も多い。また紙にコーティングをほどと丁用途 も有る。

本発明に係わる放射級硬化選科の架橋、硬化化化使用する放射級としては、電子般加速器を級強とした電子制、C 80 を機構としたアー線、 S 20 を級値としたメー級、 X 終発生給を務準とした X 級をよび紫外線が使用される。 特に思射級のより、電解放射線の週間等の見地から、電子の導入、電解放射線の週間等の見地から、電子の海波が有利である。

磁性強減を硬化する缺に使用する電子解特性としては、透過力の値から加速電圧 100~750 KV、好ましくは 1 5 0 ~ 3 0 0 KVの電子級加速器を用い、吸収締量を 0.5 ~ 2 0 メガラッドになる似に無射するのが好都合である。

本発明の放射級硬化性酸料は光重合物感動を加えることにより無外数硬化を行なうこともできる。駅光重合増彫刻としては往来公知のものでよく、例えばペンゾインメチルエーテル、ペ

0.002 配加え、82 でで N2ガス 鉄流 中イソシアネート (NCO) 反応率が90 多以上となるまで反応せしめる。反応松丁 サ冷却しメテルエチルケトン238 部を加え 稀末する。得られた 強助組成物を(a) とする。なお、この 歯脂の分子 動は19200である。

TDIァメクトの合放

トリレンジイソシアネート(TレI)348 部をN₂気流中14の4つロフラスコ内80でに 那無後、2ーとドロキシエチルメタクリレート (2 HEMA)260部、オクチル酸スズ0.07 部、ハイドロキノン0.05部を反応缶内の歴度 が80~85でとなる様に冷却コントロールし ながら施下し、施下終了後80でで3時間操件 し反応を完結させる。反応終了後取り出し、冷 却後、白色ペースト状のTVIの2 HEMA ア タクトを役た。

特開昭58-146024(ア)

樹脂合成例(b)

飽和ポリエステル哲館(ダイナミートノーベル社製L - 411)100部をトルエン116部、メチルエチルケント116部に加熱語解し、80で昇速後、初脂合成例(a)に準じて合成したイソホロンジイソシアオートーアダクト284部を加えオクテル酸スズ0.006部、ハイドロキノン0.006部をさらに加え、N2ガス気洗中80ででしたる。

特られた世版組成物をC)とする。この物能の
分子量は2060である。

烟脂合成例(c)

テレフタル酸ジメチル 2 9 1.2 部、 イソフタル酸ジメチル 2 9 1.2 部、マレイン酸ジメチル 6 4.8 部、エチレングリコール 2 5 1.2 部、1、4ープタンジオール 3 6 4.8 部、1、3ープタンジオール 8 1.2 部 よびテトラーローブチルチタネート 4.0 部を反応伝に仕込み N2ガス

トルエンスルホン酸 2.5 部を反応缶に仕込み N₂ ガス気施下に 1.5 0 でで 1 時間ないで 1.8 0 でで 5 時間エステル化反応の後、 1.0 0 でに合却しハイドロキノン 0.3 部アクリル酸 2.8 部を加え 1.5 時間エステル化反応を行い、分子量 2000のオリゴエステルアクリレートを得た。

衡脂合放例(5)

アテカボリエーテルドー1000(旭電化社 製ホリエーテル)250部、2-ヒドロキンエ チルメタクリレート65部、ハイドロキノン 0.013部、オクチル酸スズ0.017部を反応 低に入れ、80℃に加熱裕解後、TDI87.0 粉を反応伝内の存置が80~90℃となるよう に合却しながら微下し、個下終了後80℃で NCO反応率959以上となるまで反応せしめ る。待られた新脂和成似を(f)とする。この極脂 の分子動は1610である。 気流中180でで脱メタノール反応の後、 240~260でまで昇張し0.5~1mmHgの 減圧下新合反応により分子量8000の数状不 飽和ポリエステル初組を得た。

构脂合成例(d)

NIAXボリオールPCP-0200(チッソ社製ボリカプロラクトン)250部、2ーヒドロキシエテルメタクリレート1222部、ハイドロキノン0024部、オクテル酸スズ U033部を反応伝に入れ、80℃に加熱裕解後、TUI1636部を反応伝内の温度が80~90℃となる様に冷却しながら衡下し、胸下終了後80℃でNCO反応率955以上となるまで反応せしめる。そのれた例胎組成物を向とする。

との樹脂の分子重は1140である。

松胎合成例(e)

無水フタル酸 1 4 8 部、 1.3 ブタンジオール 6 5 部、エチレングリコール 3 0 部およびパラ

実施 例:

前記樹脂盤皮物(4)

40部

前配树脂超成物(b)

4 部

審別(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 56部上記 部成物の 设合物を 艮く 部合裕解させ、 放射 融資化性 アンダーコート 用塗料を 調製 した。 この 部料を、 ボリエステルフィルム上に 乾燥を行ったを にEBI 社 製、 エレクトロカーテン型 電子 絵加速 製菓を 用いて、 加速 電圧 160 KV 電 後 世 流 10 mA、 脈射 都 計 3 M ラッドの 条件 で N 2 雰囲気下で 電子 練を 照射し、 参 膜を 硬化させ ブライマー 船を 設けた。

次いで、下配の磁性強料をとの上に参布し、 乾燥を表面平衡化処理を施し、1/2 インチ巾に 載断し、ビデオテーブ(試料 +1)を得た。

既性塗料の製法

ニトロセルロース(旭化財(株)数 H 1/2°) 8 部 VAGH(ユニオンカーパイト社製) 10部 ウレタンエラストマー(グットチッチ社、エステル 5703)

宿 9

特開昭58-146024(B)

メチルイソプチルケトン 150部 シクロペキサノン 50部

より得られた樹脂裕骸に

磁性粉(コバルト被着酸化鉄) 100 部 α-A 4 2 0 3 (0.5 μ 粒状) 2 部 間滑剤(高級脂肪酸変性シリコンオイル) 1 部 分散剤(大豆油精製レシチン) 3 部 を配合し、ボールミルにて 2 4 時配分散させ、磁性 歯科を調製した。

突施例 2

前 転 低 貼 組 成 物 (C)7 部N K エステルーAー4 G (新中村化学製)3 部密 剤 (トルエン/メテルエテルケトン=1/1)9 0 部

上記組成物の混合物を良く混合格解させ、放射級硬化性アンダーコート用塗料を調製した。 この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥験厚 0.2 μになるように塗布し、乾燥を行った後に、 脈射験量 5 Mラッドの染件で N₂雰囲気下で、電子 験地射を行い架板硬化したプライマー層を設け

ベンゾフェノン 0.3 部

トリエタノールアミン 0.1 部

形剤(トルエン/メテルエテルクトン=1/1) 50 部 上記起 放物を混合形飾させ 繁外 粉硬 化性 アン ターコート 用 鬱料を 割裂 した。 この 強料を ポリ エステルフィルム上に 乾燥 駅 Φ 0.5 μに なるよ りに 極布 し、 乾燥を行った 後、 高圧 水銀 ランプ (出 刀 8 0 平 / 有効 管 及 1 cm.)の下で 毎分 10 m のラインスピードで 新外 腕を 熊 射 し、 整膜を 破

实施例 5

化させた。

前記性 脳 和 成 物 (d) 10 部 N K エステル A 4 G (動中村化学数) 10 部 ペンソインエチルエーテル 0.3 部 密 剤 (トルエン/メテルエチルケトン=1/1) 80 部 上 記 組 成 物 を 混 合 衫 解 さ せ 、 紫 外 都 延 化 性 籤

た。次いで実施例1と同様の方法で磁性船を設 けビデオテーブ(試料 ◆ 2)を作製した。

実施的 3

磨剤(トルエン/メテルエテルケトンニ1/1) 90部

実施例 4

前配例胎組成物(a) 4 7 部 前配例胎組成物(f) 3 部

料を制要した。この独料をポリエステルフィルム上に転出廃降 0.2 μになるように置布した他は、実施例 4 と 同様の方法でヒテオテーブ (試料 ◆ 5)を作数した。

比較如 1

塩化ビニル・酢酸ビニル共富合体

(ユニオンカーバイド社製.VAGH) 10部 治剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 90部

上記組成物を混合を解した数料をポリエステルフィルムに乾燥厚 0.5 μになるように塗布し、乾燥し、アンダーコート瘤を形成したほかは実施何1 と向機の方法で磁性瘤を設けビデオテーブ(試料A)を作製した。

比較例 2

ポリエステルフィルムに、ブライマー角を数けずに実施例1の転性維料を資布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に切削し、ビデオテーブ(試料B)を得た。

特別昭58-146024(9)

比較例3

前記秘紹組 取物(a)

50部

密剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 50部 上記起成物を混合溶解し、放射粉砂化性酸料を野製し、実施例1と同様の方法でビデオテーフ(試料C)を作製した。

比較约4

N K エステル A - 4 G(新中村化学製)

ベンゾインエテルエーテル

プ(試料D)を作製した。

120 部

密剤 (トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 89.5 部

上記組成物を混合裕解し、紫外線硬化性熱料

を脚挺し、実施例4と问母の方法でビデオテー

前記例胎組成物(4)

.15部(固型分换多)

9.5 能

0.5 🛍

15 部(配型分製)

海 滑 剤

を待た。

0.2 秘

□-A ℓ 2 0 3 (0.5 μ粒状)

放射級硬化性磁性塗料の製法

2 部

裕剤(メチルエチルケトン/トルエン=1/1) 200 部

エレクトロカーテン型電子霰加速製量を用いて、

加速電圧160KV、電廠電流10mA、脈射級

量 5Mラッドの条件で、Na数 囲気下で電子線を照

射し、硬化させて、磁性層を設けた。次いで1/2

インチ巾に収断し、ビデオテーフ(試料 + 6)

上記組成物の混合物をボールミルにて、24 時間分散させ放射級硬化性磁性節料を跳扱した。

突 旅 例 6

実施例3と同様に、ポリエステルフィルム上にプライマー層を設けた。次いで、下記の放射 継硬化性磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥を行った後に、表面平滑化処理を施しLSI社製、

比較例 5

ポリエステルフィルムにフライマー層を設け ずに、実施到 6 の放射解硬化性磁性密料を強布 し実施例 6 と間様に、処理し、硬化させた。次

いて1/2インチ巾に敷断しビデオテーブ(飲料 ◆ E)を得た。

ビデオテーブ試料・1~・6 および・A~◆E について、塩灰の剝離強度(接着性)および VHSビデオデッキでのビデオ忌度(RF4MHZ) を例定した結果を扱1に示す。

接着性については前切なアンダーコート処理がなされた試料はいずれも無処理のもの(◆B)より高い値が得られたが、分子量400未満の化合物を用いたもの(◆D)では低い値いとなり高分子量成分を併用することの効果が確認された。又、本発明による放射線硬化処理を施した試料は、従来のもの(◆A)に比較しても、高い値られ、接着性については問題がないことがわかった。

又 4 M H Z の ビデオ 感 服 に おいて、 アンダーコート 治 の 架 橋 砂 化 処 型 が 行 な われ な い (→ A) は、 無 処 理 の も の (→ B) に 比 幹 し て 特 性 が 低 下 し て お り 、 世 性 胎 を 皺 布 し た 斯 に 、 ア ン ダー コート 層 が 彫 綱 を 安 け 磁 性 胎 の 罗 面 平 附 性 が そ と な わ れたためと考えられる。向谷の傾向は栄徒告記が低い分子量 8 0 0 0 以上で構成した + Cでもみられたこれに対し本祭明の放射級硬化処理を施した飲料は、表面平常化処理がされあい為に、無処理のものに対してもむしろ特性の向上が見られた。

委 1

7			*	*	91			北	数	何	
77706	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+4	+B	+C	+D	+E
釧難強度 (タミエ/2インナ)・	100	110	160	110	100	100	70	30	90	10	50
RF 4 MH Z (αβ)	+0.1	αo	+0.1	+0.2	0.0	0.0	- 1.5	0.0	-02	+0.1	တ

州:VHSデッキで東京電気化学工業物等等に対する値

特許出顧人

東洋インキ製造株式会社 東京電気化学工業株式会社

手 統 補 正 書 (自発)

第1頁の続き

②発 明 者 田中和志

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 内

⑫発 明 者 篠浦治

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 内

②出 願 人 ディーディーケィ株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 昭和57年 12月 24日

特 許 庁 長 官 一股

- 1. 事件の表示 昭和57年特許願第16302号
- 2. 発明の名称 磁気記録媒体
- 3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

ナュウォク キュウバン

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

称 東洋インキ製造株式会社

. ಕರ್ಮ ಲಾಗ ಕಿರ್ಮಿಸಿ

代表者 永 島 豊次郎



5. 補正の内容 別紙のとおり



訂正明 細書

- 1. 発明の名称 磁気配録媒体
- 2. 特許請求の範囲
 - 1 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性 層を形成してなる磁気配鉄媒体において、肢 下塗り層が、
 - (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、 好ましくは8000以上の化合物、
 - (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、
 - © 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、

上記(A)、 (B)、 (C) から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射 額硬化性塗料を用い、 放射線照射により形成されてなることを特徴と

する磁気配録媒体。

- 2 放射線硬化性強料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~90重量が、(B)が0~80重量が、(C)が0~50重量がの配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
- 3 放射線硬化性塗料が(A) および(B) を含有し、(A) が20~95重量が、(B) が5~80重量がの配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
- 4 放射線が電子線である特許請求の範囲第1 項をいし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 5 放射線硬化性物料がさらに樹脂固形分に対 し0.1~10重量多の光重合増感剤を含有し、 紫外線照射により下語り層が形成されてなる 特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか 記載の磁気能録媒体。
- 3. 発明の詳細な説明 本発明は耐摩耗性および表面平滑性に優れ、 かつ良好な驚気的性質を有する磁気記録媒体の

工業的な製造方法に関するものである。

現在オーズ、オーブの関係を表しています。というでは、オーズの対象には、カード・スクルトである。オーズの対象には、カーズの対象には、カーズの対象には、カーズの対象には、カーズの対象には、カーズの対象には、カーズの対象には、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズをは、カーズを

バインダーとしては種々のものが用いられるが、 耐摩耗性、 耐熱性、 耐溶剤性等の物性のため、 硬化型のパインダー例えば熱硬化型樹脂がより好ましいとされている。

との磁気配像テープ等の磁気配像媒体にとっ

一方、接着力を高めることに対して効果の高 い方法として、ポリエステルフィルム上に樹脂 溶液を塗布し、さらにその上に磁性強膜を設け るいわゆる下塗り処理(アンダーコート処理) が考えられている。しかし、この場合には、磁 性層の重布時に、既にフィルム上に形成されて いるアンダーコート唐が、磁性塗料採用いられ ている有機器剤により膨潤を受け、それが塗り ムラとなって金膜表面に現われるため、磁性層 の平滑性が失なわれ、感度が低下してまりよう た不都合があった。また、これをなくすため、 アンダーコート樹脂として熱硬化型樹脂を用い ると、硬化の原の熱処理によってアンダーコー ト樹脂、あるいは硬化剤の未反応物が熱硬化を 起し、巻取り(重ね合さる)のとき、アンダー コート度がペースフィルムにくっついてしまう ため実用化はなかなか難しかった。しかも、熱 硬化の場合には、ラッカーのポットライフの間 題や、熱硬化に時間がかかるため、連続的に上 膳の磁性層を形成することができないという欠

.ては、蓋材であるポリエステルフィルム等とそ の上に盤布される磁性、強膜との接着は非常に重っ 要な特性の1つである。この接着力が弱い場合 には、磁気配録テープに何らかの力がかかった 時、例えばテーブに瞬間的に強い応力が作用す ると、磁性整膜がはがれるととも起り得る。そ の結果、はがれた部分は配録ができなくなった り、またさらに配録されている情報が欠落して しまうことにもなる。このポリエステルフィル ム等との接着力を高めるため、従来からポリエ ステルフィルム等の化学処理、粗面化、またー 般的にはコロナ放電等様々の処理が考案されて きた。しかしながら、磁気配録テーブに使用さ れるポリエステルフィルム等は結晶性高分子で あり、かつ極性が小さいのでポリエステルフィ ルム等への接着は難しいというのが現状である。 さらに強布される磁性激料は塑料中の顔料濃度 が高く、ポリエステルフィルム等の表面をよく 濡らすことができないことが、より接着力を低 下させる原因となっている。

点があった。

との様な欠点をなくすため、本発明者らは各 アンダーコート層を設けるにあたり、アンダー コート樹脂に放射線硬化性樹脂を用い、アンダ ーコート層を塗布後、必要に応じて適当を乾燥 処理を施した後、放射線照射を行い、放射線に よる三次元架橋を生ぜしめた後、その上に磁性 磨を塗布することにより、非常に好適な結果を 得ることができたものである。この方法によれ ば、アンダーコート唐は、磁性層が設けられる 時点においては既に架橋がなされているので、 有機密剤による影瀾を受けることもなく、さら には、そのまま直ちに磁性塗料を塗布できるの で、工程の連続化、簡略化がはかれるととにな る。又放射線照射後、巻取られても、既にアン ターコート層は硬化が進んでいるので、粘着を 起すことなく保存できる利点がある。との傑に アンダーコート樹脂として、放射線硬化性樹脂 を使用すれば、従来アンダーコート処理が抱え てめた不都合は全てなくすととができる。

本発明で用いる放射線硬化性樹脂とは、放射 線照射によりラジカルを発生し、架橋、あるい は重合することにより硬化するような、分子類 中に不飽和2重結合を1個以上含む樹脂をいう。

本発明者らは、磁気配母媒体のブライマー処理の上配問題の解決を計るべく鋭意研究の結果、放射線硬化性樹脂によるブライマー処理を計るととにより、短時間に極めて良好な耐溶剤性、接着性を有するブライマーを形成し、装面平滑性、電気特性の優れた磁気記録媒体が得られるとを見出し、本発明を完成した。

即ち、この発明は支持体に非磁性下重り層を 施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体 において、該下途り層が、

- (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5,000以上、好ましくは8000以上の化合物、
- (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1 假以上有する分子量 4 0 0 以上で、かつ5 0 0 0 未満、好ましくは 6 0 0 ~ 3 0 0 0

構成する化合物は分子の末端ないしは側額に (メタ)アクリロイル基等の放射線により硬化 性をもつ不飽和二度結合を1個以上を有する化 合物であり、通常は分子量、官能基数の異なる ものを2種以上配合して用いられる。その適切 な例を以下に示す。

の化合物、

(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合 を1個以上有する分子量400未満の化合物、 上記(A)、 (B)、 (C) から選ばれる少なくとも2種 以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放 射線照射により形成されてたる磁気記録媒体 である。さらに、放射線硬化性塗料が(A)、(B)、 C) から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、 **ゅ○か0~50 重量がの配合比率である磁気** 記録媒体である。また、放射級硬化性塗料が (A) および (B) を含有し、 (A) が20~95 重量を、 (B) が 5 ~ 8 0 重量もの配合比率である。放射 線 照 射 を 電 子 級を用いて行なり磁気配録媒体 で あ る 。 さ ら に、 放射 熱硬 化性 強料 が さらに 樹脂固形分に対し0.1~10重量がの光重合増 感剤を含有し、紫外顔照射により下塗り磨が形 成されてなる磁気記録媒体である。

以下本発明の方法を詳細に述べると、先才本 発明を実施する際に用いる放射線硬化性燃料を

とができる。

- とこで使用される水酸基を1個以上含有す る化合物としては、アデカポリエーテルP-7 0 0 、 アデカポリエーテル P -. 1 0 0 0 、 アデカポリエーテルG-1500(以上旭電 化社製)、ポリメグ1000、ポリメグ 650 (以上クォーカー・オーツ社製)等の多官能 性ポリエーテル類:ニトロセルローズ、アセ チルセルローズ、エチルセルローズの様な糠 維索誘導体、ビニライトVAGH(米国ユニ オンカーバイド社製)の様を水散基を有する 一部ケン化された塩化ビニル-酢酸ビニル共 **重合体;ポリピニルアルコール;ポリピニル** ホルマール;ポリピニルプチラール;ポリカ プロラクトンPCP-0200、ポリカプロ ラクトンPCP-0240、ポリカプロラクト ン P C P - 0 3 0 0 (以上チッソ社製)等の多 官能性ポリエステル類、フタル酸、イソフタ ル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、 セパチン酸のよう左飽和多塩基酸とエチレン

福福658-146024 (13)

グリコール、ジェチレングリコール、1.4ーブタンジオール、1.3ーブタンジオール、1.3ーブタンジコール、シューレングリコール、ジョール、ジョール、グリコール、グリコール、グリコール、グリン・トリットをサングロールとのエステルをを整ちるという。 た少なくとも一種以上重合にかできる。

また、ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、 2 4 ートルエンジイソシアネート、 2 6 ー トンエンジイソシアネート、 mーフェニレンジイソシアネート、 pーフェニレンジイソシアネート、 pーフェニレンジイソシアネート、 ヘキサメチレンジイソシアネート 、 イソホロンジイソシアネート やデスモジュール I L (西ドイン パイエル社製) 等がある。

キシ基を含有する熱可塑性樹脂にアクリルを含有する熱可塑性樹脂にアクリルを含む、カルカーをでククリルを見て、カルカーを発生を対して、カーカーを発生を対して、カーカーを発行した。これを発行したが、フレボリマー、オリカーを挙げるとかできる。

ととで分子中にエポキン基を1個以上含む化合物としては、グリンジルアクリレートの如きエポキン基をひてクリントの如きエポキンを含むアクリルエステルあるいは他の重合性モノマーとの共重合体;エピコート1007、エピコート1009(以上シェル化学社製的ある。

エポキシ基と反応する基むよび放射線硬化

イソシアネート基と反応する基および放射 額硬化性不飽和二重結合を有する単量体としては、アクリル酸あるいはメタクリル酸の 2 ーヒドロキシエチルエステル、 2 ーヒドロキ シブロビルエステル、 2 ーヒドロキシオクチ ルエステル等水酸基を有するエステル類: ア クリルアマイド、メタクリルアマイド、 N ー メチロールアクリルアマイド等;

ルアルコール、マレイン酸多価アルコールエステル化合物、不飽和二度結合を有する長銭 脂肪酸のモノあるいはジグリセリド等イソシアネート基と反応する活性水素を持ちかつ放 射線硬化性を有する不飽和二質結合を含有するこれらの単量体も含まれる。

 分子中にエポキン基を1個以上含む化合物 1分子と、エポキン基と反応する基および電子額硬化性不飽和二重結合を有する単量体1 分子以上との反応物、例えばグリンジルメタク リレートをラジカル重合させて役たエポーク。

狩開昭58-146024(14)

分子中にカルボキシル基を1個以上含む化 合物としては、分子鎖中または分子末端にカルボキシル基を含むボリエステル類、アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等のラジカル重合性を持ち、かつカルボキシル基を有する単量体のホモボリマーあるいは他の重合性モノマーとの共重合体等である。

カルボキシル基と反応する基および放射線 硬化性不飽和二重結合を有する単量体として はグリンジルアクリレート、グリンジルメタ クリレート等がある。

N 分子領中に放射線硬化性不飽和二重結合を 含有するポリエステル化合物、例えば第1項 に記載の多塩基酸と多価アルコールのエステ ル結合から成る飽和ポリエステル樹脂で多塩 基酸の一部をマレイン酸とした放射線硬化性 不飽和二重結合を含有する不飽和ポリエステ ル樹脂、ブレポリマー、オリゴマーを挙げる とよができる。

ールジアクリレート、エチレングリコールジ メタクリレート、ジエチレングリコールジア クリレート、ジエチレングリコールジメタク リレート、1,6ーヘキサングリコールジアク リレート、トリメチロールブロバントリア クリレート、トリメチロールブロバントリメ タクリレート等が挙げられる(なお、 第 V 項 の化合物は主として(!) の化合物である)。

本発明に於ける放射線硬化性塗料としては第 1項から第V項に配載した化合物を使用して得 られるが、アクリル系二重結合を含む分子量 400以上の化合物を単独に用いる場合には、 分子量が大きくなるにつれ官能基密度から電子 線硬化性が低下する傾向となり、従って高線量 が必要となり、硬化性が低下すると耐熱性も劣 る傾向にある。また、接着性については硬化性 が高くなると低下する場合がある。

一方、400未満の分子量の電子線硬化性樹脂の場合には、電子線硬化性が良好で耐溶剤性、

飽和ポリエステル樹脂の多塩基酸かよび多価アルコール成分は第1項に記載した各化合物を挙げることができ、放射級硬化性不飽和二番結合としてはマレイン酸、フマル酸等を挙げるととができる。

放射線硬化性不飽和ポリエステル樹脂の製造は多塩基酸成分1種以上と多価アルコール 成分1種以上にマレイン酸、フマル酸等ので を発素雰囲気下脱水あるいは脱アルコール 反応の後、240~280でまりポリエステル樹脂を得ることができる。マレイン酸や切合では、製造時の架橋、放射線しくは10~30モル系である。

V 放射線硬化性不飽和二重結合を有する低分子量の化合物も目的に応じ使用が可能であり、 そのようを低分子量の化合物としては、スチレン、エチルアクリレート、エチレンクリコ

耐熱性等が良好となるが、接着性に問題がある。 このようにアクリル系二重結合を含む分子量 400以上あるいは400未満の化合物を単独 で使用する場合、磁気配録媒体に要求される多 骸に渡る特性をバランス良く満足し得るアンダ ーコート用塗料を得ることが繋かしい。

とれに対し、本発明では分子量の異なる化合物の2種以上を配合して成り、良好な密着性および硬化性が恐られるものである。

本発明では必要に応じ、非反応性容別が使用としては特に制限はない。の容解性かよび相溶性等を考慮してかった。対すれる。例をはアセトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ファル等のエステル類、メタノール等のアルコール、ガストルエン、キシレン、エチルペンテル、スカインプロピルエーテル、ラスキサン等のエーテル類、テルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、テルエーテル、ジオキサン等のエーテルが

トラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類 等を単一符剤またはこれらの混合溶剤として用 いられる。

本発明に係わる磁性層としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂をベヒクルとするものは勿論、プライマー層に用いられているような放射級硬化性樹脂を使用し、放射級限射により形成するものであってもよく、ブライマーなよび磁性層への放射級限射を一度に行なうことも出来る。

本発明に係わるブライマー層および磁性強料が塗布される基体としては、現在磁気配録媒体ファンタレート系フィルム、更に耐熱性をででれる用途としてはポリイミドフィルム、ポリアミドフィルムにおいては薄物ペースではよっテル系ブィルムにおいては薄物ペースではよりに乗り、2軸延伸処理をほどこして利用するケースも多い。また紙にコーティングをほどとす用途も有る。

本発明に係わる放射線硬化性塗料の架橋、硬

ジアルキルアミノベンソフェノン等のケトン類、アントラキノン、フェナントラキノン等のキノン類、ベンジルジスルフィド、テトラメテルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類、等を挙げることができる。光重合増感剤は、樹脂固形分に対し、0.1~10%の範囲が望ましい。

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。なお、例中「部」、「多」と あるのは質量部、重量多を示す。

実施例に先立ち、樹脂合成例を示す。 樹脂合成例(a)

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコールが93/2/5重量をの組成で分子量18000の共重合体100部をトルエン238部、シクロヘキサノン95部を加熱溶解後、80℃に昇温し、下記TDIアダクトを7.5部加え、さらにオクチル酸スズ0.002部、ハイドロキノン0.002部加え、82℃でN2ガス気流中インシアネート(NCO)反応率が90%以上をなるまで反応せしめる。反応終了後冷却しメチル

化に使用する放射線としては、電子線加速器を 線源とした電子線、 Co⁶⁰ を 観源とした 7 一線、 Sr⁵⁰ を 観源とした 8 一線、 X 線発生器 を 穏原と した X 線 かよび 無外線が 使用される。 等に 照射 線源として は 吸収 級量の 制御、 製造工程 ライン への 導入、 電離放射 級の 連閉 等の 見地か ら、 電子線 加速器による電子線 あるいは 紫外線を使用 する方法が 有利である。

強膜を硬化する際に使用する電子線特性としては、 透過力の面から加速電圧 1 0 0 ~ 7 5 0 KV 、好ましくは 1 5 0~ 3 0 0 KV の電子線加速器を用い、吸収線量を 0.5~ 2 0 メガラットになる様に照射するのが好都合である。

本発明の放射線硬化性燃料は光重合増感剤を加えることにより紫外線硬化を行なりこともできる。 該光重合増感剤としては従来公知のものでよく、 例をばペンゾインメチルエーテル、 ペンゾインエチルエーテル、 αーメチルペンゾインの一クロルデオキンペンゾイン等のペンゾイン系、ペンソフェ ノ ン、アセトフェノンビス

エテルケトン 2 3 8 部を加え稀釈する。 得られた街 脂組 成物を (a) とする。 なお、 この樹脂 の分子量 は 1 9 2 0 0 である。

TDIアダクトの合成

トリレンジイソシアネート(TDI)348 部をN2気流中12の4つロフラスコ内80℃に加熱後、2~ヒドロキンエチルメタクリレート(2HEMA)260部、オクチル酸スズ0.07 部、ハイドロキノン0.05部を反応缶内の温度が80~85℃とたる様に冷却コントロールしながら簡下し、満下終了後80℃で3時間投作したがら完結させる。反応終了後取り出し、冷却後、白色ペースト状のTDIの2HEMAアメクトを得た。

樹脂合成例(b)

飽和ポリエステル世脂(ダイナミートノーベル社製 L - 4 1 1) 1 0 0 部をトルエン 1 1 6 部、メチルエチルケトン 1 1 6 部に加熱溶解し、8 0 で昇退後、樹脂合成例(a)に準じて合成したイソホロンジイソンアネートーアダクト 2.8 4

持開昭58-146024 (16)

部を加えオクチル酸スズ 0.0006部、ハイドロキノン 0.006部をさらに加え、N2 ガス気流中 80℃でNCO反応率90%以上となるまで反応せしめる。

得られた樹脂組成物を(b)とする。この樹脂の 分子量は 2.0 6 0 0 である。

樹脂合成例(c)

樹脂合成例(d)

NIAXポリオール P C P - 0 2 0 0 (チッソ 社製ポリカプロラクトン) 2 5 0 部、 2 - ヒド

チルメタクリレート 6 5 部、ハイドロキノン
0.013部、オクチル酸スズ 0.017 部を反応 缶に入れ、80℃に加熱溶解後、TDI87.0
部を反応缶内の温度が80~90℃となるよう に冷却しながら満下し、滴下終了後80℃でN CO反応率95%以上となるまで反応せしめる。 得られた樹脂組成物を(f)とする。この樹脂の分 子量は1610である。

突施例1

前記樹脂組成物(4)	4	0	部
前記樹脂組 皮物(d)		4	部
おかく トルテン ノスチルエチルケトン=1 /1)	5	6	禁

上記組成物の混合物を良く混合溶解させ、放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。 この強料を、ポリエステルフィルム上に乾燥を行った後にESI社製、エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、加速電圧160KV電板電流10mA、照射線量3Mラッドの条件でN2雰囲気下で電子線を照射し、強膜を硬化させブライマールを設けた。 ロキシエチルメタクリレート1 2 2.2 部、ハイトロキノン0.0 2 4 部、オクチル酸スズ 0.0 3 3 部を反応缶に入れ、8 0 ℃に加熱溶解後、TD I 1 6 3.6 部を反応缶内の温度が8 0 ~ 9 0 ℃となる様に冷却しながら滴下し、滴下終了後 80℃でNC 0 反応率 9 5 多以上となるまで反応せしめる。得られた樹脂組成物を(d)とする。

この樹脂の分子量は1140である。

樹脂合皮例(e)

無水フタル酸 1 4 8 部、 1.3 ブタンジオール 6 5 部、 エチレングリコール 3 0 部 およびパラトルエンスルホン酸 2.5 部を反応伝に仕込みN2 ガス気流下に 1 5 0 でで 1 時間次いで 1 8 0 でで 5 時間エステル化反応の後、 1 0 0 でに冷却しハイドロキノン 0.3 配アクリル酸 2 8 部を加え 1 5 時間エステル化反応を行い、 分子量 2000のオリゴエステルアクリレートを得た。

樹脂合成例(1)

アデカポリエーテル P - 1 0 0 0 (旭電化社 製ポリエーテル) 2 5 0 部、 2 - ヒドロキシエ

次いで、下記の磁性塗料をこの上に塗布し、 配向処理、乾燥を表面平滑化処理を施し、1/2 インチ巾に叙断し、ビデオテーブ(試料 # 1) を得た。

磁性塗料の製法

ニトロセルロース(旭化成㈱製 H 1/2′) 8 部 ピニライト V A G H (ユニオンカーパイト社製) 10 部 ウレタンエトラストマー(グッドリッチ社・

エステル5 7 0 3)9 部メチルイソプチルケトン150 部シクロヘキサノン50 部

より得られた液に

磁性粉(コバルト被潜酸化鉄) 100 部 α-A L 203 (0,5 μ 粒状) 2 部 潤滑剤(高級脂肪酸変性シリコンオイル) 1 部 分 散剤 (大豆 油精製 レ シテン) 3 部 を配合し、ボールミルにて 2 4 時間 分散させ、 磁性塗料を調製した。

実施例 2.

前記樹脂組成物(c)

7 🖽

NKエステルーAー4G(新中村化学製

アクリル呆モノマー、分子量198) 3 部

溶剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 90部上記組成物の混合物を良く混合容解させ、放射融硬化性アンダーコート用強料を調製した。この強料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.2μになるように置布し、乾燥を行った後に、照射線量5 Mラッドの条件でN2 雰囲気下で、電子線照射を行い架橋硬化したブライマー層を設けた。次いで実施例1 と同様の方法で磁性層を設けビデオテーブ(試料 + 2)を作製した。実施例3

に数断し、ビデオテーブ(試料 4 4)を得た。 Se Mac Gan 5

の強料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚。

0.1 4 にたるように飲布し、乾燥を行なった後

前 記 樹 脂 組 成 物 (d)N K エステル A 4 G (新中村化学製)1 0 部ペンゾインエチルエーテル0.3 部

容別(トルエン/メチルエチルケトン=1/1) 80部 上記組成物を混合容解させ、紫外線硬化性塗料を調製した。この塗料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚0.2μになるように塗布した他は、実施例4と同様の方法でビデオテーブ(試料 + 5)を作製した。

比較例1

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体

(ユニオンカーバイド社製ビニタイトVAGH) 10 部 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1)90 部 上配組成物を混合溶解した塗料をポリエステルフィルムに乾燥厚0.5 pになるように塗布し、乾燥し、アンダーコート 膚を形成したほかは実施例1と同様の方法で磁性層を設けビデオテーフ() 数科A)を作製した。

に、照射銀量 2 M ラッドの条件で N 2 雰囲気下で電子銀照射を行い、架橋硬化したブライマー 層を設けた。次いで実施例 1 と同様の方法で磁性度を設けビデォテーブ(試料 ◆ 3)を作製した。

突施例 4

前記 樹脂 組 成 物 (a) 4 7 部 前記 樹脂 組 成 物 (f) 3 部 ペンソフェノン 0.3 部 トリエタノールアミン 0.1 部

溶剤(トルエン/メテルエチルケトン=1/1) 50 部上記 超 成 物 を 混 合 溶 解 さ せ 紫 外 線 硬 化 性 ア ン グーコート 用 塗料 を 調 製 し た。 こ の 塗料 を ポ リ エ ス テ ル フィ ル ム 上 に 乾 嫌 原 厚 0.5 μ に な る よ り に 塗 布 し、 乾 繰 を 行 った 後、 高 圧 水 銀 ラ ン ブ (出 力 8 0 w / 有 効 質 長 1 cm) の 下 で 毎 分 10 m の ラ イ ン ス ピード で 紫 外 線 を 照 射 し、 塗 膜 を 硬 化 さ せ た 。

次いで実施例 I の磁性飲料をとの上に飲布し、 乾燥後表面平滑化処理を施し、 I / 2 インチ巾

比較例 2

ポリエステルフィルムに、ブライマー磨を設けずに実施例 1 の磁性強料を強布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1 / 2 インチ巾に切断し、ビデオテーブ(試料 B)を得た。

比較例3

前記樹脂組成物(a) 50部 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1)50部 上配組成物を混合啓解し、放射線硬化性資料 を調製し、実施例1と同様の方法でビデオテー

比較例4

ブ(試料で)を作製した。

ブ(試料D)を作製した。

NKエステルーA-4G(新中村化学製) 10部 溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=1/1)89.5部 ペンゾインエチ ルエーテル 0.5部 上記組成物を混合溶解し、紫外根硬化性塗料 を誤製し、実施例 4 と同様の方法でビデオテー

実施例(

実施例3と同様に、ポリエステルフィルム上

特開昭58-146024 (18)

にブライマー圏を設けた。次いで、下配の放射 級硬化性磁性塗料をこの上に塗布し、乾燥を行った後に、装面平滑化処理を施しESI社製、 エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、 加速電圧160KV、電極電流10mA、照射線 量5Mラッドの条件で、N2雰囲気下で電子線 を照射し、硬化させて、磁性層を設けた。次い で1/2インチ巾に繋断し、ビデオテーブ(試料◆6)を得た。

放射線硬化性磁性塗料の製法

磁性粉(コバルト被着酸化鉄) 120部前記樹脂組成物(a) 15部(固型分換算)前配樹脂組成物(d) 15部(固型分換算)潤 剤 0.2部α-A L 203(0.5 μ粒状) 2部 を納(メチルエチルケトン/トルエン=1/1)200部上配組成物の混合物をボールミルにて、24時間分散させ放射級硬化性磁性強料を調製した。比較例5

ポリエステルフィルムにプライマー層を設け

Æ0

比較例 6

比較例1にかいて、磁性層の形成のみを契施例7と同様にして行ない、他は比較例1と同様にして試料 + Fを得た。

ビデオテーブ試科 # 1 ~ # 7 および # A ~ # F について、塗膜の剝離強度(接着性) および V H S ビデオテッキでのビデオ感度 (PF 4 MHZ) を測定した結果を表1 に示す。

接着性については適切なアンダーコート処理がなされた試料はいずれも無処理のもの(+B)より高い値が得られたが、分子量400未満の化合物を用いたもの(+D)では低い値いとなり高分子量成分を併用することの効果が確認された。又、本発明による放射線硬化処理を施した試料は、従来のもの(+A)に比較しても、高い値が得られ、接着性については問題がないことがわかった。

又4MHZのビデオ感度において、アンダー コート層の架橋硬化処理が行なわれない(+A) ずに、実施例 6 の放射線硬化性磁性塗料を塗布 し実施例 6 と同様に、処理 L、硬化させた。次 いて I / 2 インチ巾に敷断しビデオテーブ(試料 # E)を得た。

突旋例 7

実施例1と何様に、ポリエステルフィルム上にブライマー層を設けた。次いで、下記の熱硬化性磁性塗料をこの上に塗布し、配向処理、乾燥、平滑化処理を施した後、60℃、48時間熱硬化させて磁性層を形成した。(試料 → 7)熱硬化性磁性除料の製法

磁 性 粉 (コバルト被差酸化鉄)	100部
E=51 FV AGH	15部
ウレタンエラストマー(エステル5703)	10部
メチルエチルケトン	100部
メチルイソプチルケトン	100部
トルエン	100部

以上の組成の混合物をポールミル中で48時間混練した後、架橋剤として日本ポリウレタン 社製コロネートしを4部混合して磁性塗料とし

は、無処理のもの(+ B)に比較して特性が低下しており、磁性権を塗布した際に、アプロート層が膨満を受けなる。同様の傾向向になわれたためと考えられる。同様の傾向したが低密度が低い分子量 8 0 0 0 以上で構成した * C でもみられた。これに対し本発明の放射された。 の理を施した試料は、 表面平滑化処理がされるい為に、 無処理のものに対してもむしろ特性の向上が見られた。

表 1

C.		. 失 拍 列					此版例						
TA A	•1	42	+2	•4	45	+6	+7	4.4	+8	+C	+D	42	+F
斜部強改 (ドレ/2インナ)	100	110	I 50	110	100	100	100	70	30	90	10	50	70
RF 4MH2(*)	+0.1	م ه	+0.1	+0.2	۵۵	8	+0.1	- 1.5	a	- 0,2	+0.1	w	- 1.8

手 続 補 正 書 (自発)

昭和58年 月10 日

特 拃 庁 县 官 殿

- 1.事件の表示 昭和57年特許顧第16302号
- 2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出頭人 住 所 東京都中央区京構二丁目3番13号 名 称 東洋インキ製造株式会社 代表者 永 幕 豊次郎

4. 補正の対象

明細書の『特許婦求の製団』および『発明の詳細 な説明』の個

5. 補正の内容

別紙のとおり

- (6) 訂正明和書第17頁第19行の「電子線」を 「放射線」に訂正する。
- (7) 訂正明報客第17頁第20行の「電子線」を 「放射線」に訂正する。
- (8) 打正明報書第25頁第10行の「40部」の 次に「(固形分換算、以下、樹脂合成例の樹脂組 成物について同様とする。)」を挿入する。
- (9) 訂正明報書解 2.8 頁第 2.0 行の「乾燥」の前に「配向処理, 」を押入する。
- (10) 訂正明報書第30頁第3行の「乾燥」の前 に「配向処理、」を挿入する。
- (11) 訂正明報書第31頁第2行の「乾燥」の前 に「配向処理、」を挿入する。
- (1 2) 訂正明編書第31頁第12行の「15部(園型分換算)」を「15部」に訂正する。
- (13) 訂正明報書第31頁第13行の「15部(固型分換算)」を「15部」に訂正する。

雑正の内容

- 1.特許請求の範囲 別紙のとおり
- 2.発明の詳細な説明
- (1) 昭和57年12月24日付にて提出した手続 補正書の訂正明細容(以下、訂正明細書と称する。) 第8頁9行の「(A) か0~90重量%」を 「(A) か0~95重量%」に訂正する
- (2) 訂正明報書第8頁第13行の「配合比率である。」の次に「また、(A) および(C) では、(A) が50~95重量%、(C) が5~50重量%の配合比率、(B) および(C) では、(B) が50~95重量%、(C)が5~50重量%の配合比率、(A)、(B) および(C) では、(A) が10~90重量%、(B) が5~90重量%、(C) が5~50重量%の配合比率である。」を挿入する。
- (3) 紅正明桐春第12頁第17~18行の「電子 練」を「放射練」に訂正する。
- (4) 訂正明報書第14頁第4~5行の「メチルア はノメタクリレート」を「メチルアもノエチルメ タクリレート」に訂正する。
- (5) 訂正明報書第17頁第14~15行の「電子 減」を「放射線」に訂正する。

特許情求の質囲

- 「1 支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性 層を形成してなる磁気記録媒体において、核 下動り層が、
 - (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重 結合を2個以上有する分子質5000以上, 好ましくは8000以上の化合物,
 - (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000化合物、
 - (C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量 400 未満の化合物、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性強料を用い、放射線限制により形成されてなることを特徴とする磁気記録媒体。
 - 2 放射線硬化性強料が(A)、(B)、(C)から退ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~95 監量%。(B)が0~80 重量%。(C)が0~50 重量%の配合比率である特許錯求の範囲界1 項記載の磁気記録媒体。
 - 3 放射 硬化性堕料が(A)および(B)を

特開昭58-146024 (20)

会有し、(A)が20~95重量分。(B)が5~80重量外の配合比率である特許請求の観囲第1項記載の磁気記録体体。

- 4 放射線が電子線である特許請求の範囲第1 項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 5 放射線硬化性強料がさらに樹脂圏形分に対しの、1~10重量%の光重合増肥剤を含有し、 銀外線照射により下強り層が形成されてなる 特許確求の範囲第1項ないし第3項いずれか 配載の磁気記録媒体。」

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 16302 号 (特開 昭 58-146024 号, 昭和 58 年 8 月 31 日 発行 公開特許公報 58-1461 号掲載)につ 16302 号 (特開 昭 いては特許法第17条の2の規定による補正があっ たので下記のとおり掲載する。 5 (4)

Int.Ci.	識別記号	庁内整理番号
G11B 5/704		7 3 5 0 - 5 D
•		•

手 統 補 正 書 (自 発)

昭和60年 1月/8日

特許厅县官

- 1. 事件の表示 昭和57年特許願第 16302号
- 2. 発明の名称 磁気尼径缝体
- 3. 補正をする者

単件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

東洋インキ製造株式会社

水易隆郎

4. 補正の対象

昭和57年12月24日付で提出した手続補正 書の訂正明細書の「特許研求の範囲」の捌およ び「発明の詳細な説明」の順

5. 補正の内容

別紙のとおり



植正の内容

- (1) 特許請求の範囲 別紙のとおり
- (2) 発明の詳細な説明

訂正明細書第2頁第20行~第3頁第1行の「の工業 的な製造方法」を削除する。

特許的求の範囲

- 「1.支持体に非磁性下壁り層を施した後、磁性層 を形成してなる磁気配録媒体において、腹下歯り 磨が.
- (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二量結合 を2個以上有する分子量5000以上。好ましく は8000以上の化合物。

(B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合 を1個以上育する分子量400以上で、かつ50 0 0未満, 好ましくは600~3000の化合物 (C)放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合 を1個以上有する分子費400未満の化合物、上 配(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくと も2種以上を含有する放射線硬化性塑料を用い. 放射線照射により形成されてなることを特徴とす る磁気記録媒体。

2. 放射線硬化性塑料が (A). (B), (C) から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ (A) が0~95重量%, (B) が0~80重量 %. (C) が0~50重量%の配合比率である特

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 16302 号(特開 昭 58-166024 号, 昭和 58 年 8 月 31 日発行 公開特許公報 58-1681 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (4)

Int.CI.	識別記号	庁内整理番号
G11B 5/704		7 3 5 0 - 5 D
j	i	

手 執 補 正 春 (自 発)

昭和60年 1月/8日

特 作 厅 县 官 四

- 1. 事件の表示 昭和57年特許顧節 16302号
- 2. 発明の名称 磁気記録媒体
- 3、捕正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名 称 東洋インキ製造株式会社

水晶隆即

4. 補正の対象

昭和57年12月24日付で提出した手続補正 書の訂正明和書の「特許揚求の範囲」の優およ び「発明の詳細な説明」の概

5. 補正の内容

別紙のとおり、



補正の内容

- (1) 特許請求の範囲 別紙のとおり
- (2) 発明の詳細な説明

訂正明細容第2頁第20行~第3頁第1行の『の工業的な製造方法』を削除する。

特許請求の範囲

- 「1.支持体に非磁性下塗り層を施した後、磁性層 を形成してなる磁気記録媒体において、該下塗り 層が、
- (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子最400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400未満の化合物、上配(A)、(B)、(C) から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性塑料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴とする低気記録線体。
- 2. 放射核硬化性塗料が(A),(B),(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~95重量%,(B)が0~80重量%,(C)が0~50重量%の配合比率である特

許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

- 3. 放射線硬化性塗料が (A) および (B) を含有し、 (A) が20~95銀量%、 (B) が5~80組団%の配合比率である特許線求の範囲第1項配職の磁気配録媒体。
- 4. 下壁り層を施し、続いて磁性層を形成した後。 放射線を照射してなる特許請求の範囲第1項ない し第3項いずれか記載の磁気配縁媒体。
- 5. 磁性層が放射線硬化型磁性塑料より形成されてなる特許請求の範囲第(項記載の磁気記録媒体。
- G. 放射線が電子線である特許請求の範囲第1項ないし第5項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 7. 放射線硬化性強料がさらに樹脂固形分に対し
 0.1~10重量分の光理合構感剤を含有し、紫外線照射により下強り層が形成されてなる特許請求
 の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。